

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—155398

⑤ Int. Cl.³
C 07 H 15/04
A 61 K 35/78
B 01 F 17/56
C 11 D 1/68
// A 61 K 7/00

識別記号

庁内整理番号
7252—4C
7138—4C
8317—4G
6660—4H
7306—4C

⑬ 公開 昭和59年(1984)9月4日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭ 界面活性物質の精製法

尾道市向東町971—6

⑯ 特 願 昭58—27698

⑰ 出 願 人 丸善化成株式会社

⑱ 出 願 昭58(1983)2月23日

尾道市向東町14703番地の10

⑲ 発 明 者 横田敏博

⑳ 代 理 人 弁理士 板井一璫

明 細 書

1. 発明の名称

界面活性物質の精製法

2. 特許請求の範囲

キラヤ・サボナリア・モル (Quillaja Saponaria Mol) の樹皮中に存在する界面活性物質・キラヤ・サポニンを含む上記樹皮の抽出物を、水溶液の状態、巨大網状構造を有する合成高分子吸着樹脂に接触させて上記界面活性物質を樹脂に吸着させ、吸着された界面活性物質を親水性有機溶媒またはそれと水との混合物により脱着させ、得られた脱着液より界面活性物質を回収することを特徴とする界面活性物質の精製法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、キラヤ・サボナリア・モル (Quillaja Saponaria Mol) の樹皮 (以下、キラヤ皮という) から抽出されたキラヤ・サポニン系界面活性物質の精製法に関するものである。

キラヤ・サボナリア・モルは、南米のチリ、ペルーおよびボリビア地方に自生または栽培されているバラ科の常緑喬木であるが、その主に樹皮部分には、キラヤ・サポニンと呼

ばれるトリテルペノイド系サポニンが含まれている。このサポニンが界面活性、特にすぐれた起泡性を有することは早くから知られていたが、近年、合成界面活性剤に比べて生分解性がよく食品への使用も可能である点に着目し、これをキラヤ皮から抽出して、食品、化粧品、洗剤等に添加する界面活性剤として利用することが工業的に実施されるようになった。

キラヤ皮から上記サポニン系界面活性物質を製造する方法としては、従来、粉末状のキラヤ皮を熱アルコールで抽出する方法、あるいはキラヤ皮の粉末状乾燥水性抽出物をアルコールで再結晶精製する方法があった (Chemical Encyclopedia, D. H. Hey, 第9版, 1966)。しかしながら、このような従来法で得られた製品は、糖類や色素等の不純物の量が多いものであるから、強い吸湿性があり、空气中に放置すると短時間のうちに固塊化してしまい使いに不便で、強い着色のために使用対象および使用量が制限されるという欠点があった。

そこで本発明者らは、キラヤ皮抽出物から上記不純物を除去する精製法につき鋭意研究の結果、巨大網状構造を有する合成高分子吸着樹脂がこの目的のためにきわめて有利な性質を有することを見だし、この樹脂を利用する本発明を完成

れるに至った。すなわち本発明は、キラヤ・サボニン系界面活性物質を含むキラヤ皮抽出物を、水溶液の状態で巨大網状構造を有する合成高分子吸着樹脂に接触させて上記界面活性物質を樹脂に吸着させ、吸着された界面活性物質を親水性有機溶媒またはそれと水との混合物により脱着させ、得られた脱着液より界面活性物質を回収することを特徴とする。

本発明の方法により精製可能なキラヤ皮抽出物は、キラヤ皮を水もしくはメタノール、エタノール、アセトン等の親水性有機溶媒またはこれらの混合物など、キラヤ・サボニン系界面活性物質を抽出可能な抽出媒体で抽出処理して得られたものである。この抽出物は、本発明による精製を行う前に、再結晶法など、本発明の方法以外の方法による予備的な精製処理を施したものであってもよい。

吸着樹脂で処理するキラヤ皮抽出物は、水溶液の状態でないけれども、少量の親水性有機溶媒の共存は許容できる。したがって、抽出物が抽出に用いた有機溶媒に溶けた状態である場合には、全部または大部分の有機溶媒を留去した後、水溶液にする。処理する抽出物水溶液の固形分濃度は約1~10重量%が適当である。またpHは9以下であることが望ましく、アルカリ性では不溶物が析出することがある。

れと水との混合物で脱着させることができるから、吸着処理後に樹脂を水洗してから上記脱着能を有する溶媒で脱着処理すれば、不純物と分離された界面活性物質を得ることができる。脱着用溶媒の好ましい具体例としては、メタノール、エタノール、アセトン、またはこれらと水との混合物（望ましくは水の割合が約20%以下のもの）等がある。吸着されている界面活性物質の大部分を脱着させるには、毎時1~3の空間速度で樹脂量の約4~6倍量の脱着溶媒を流すことが必要である。なお水洗後、脱着処理前に、アルカリでpHを8~12にした水を空間速度2~3で、樹脂量の2~3倍量でいど接触させると、樹脂に吸着されていた微量の不純物が選択的に脱着されるので、これを除去すれば一そう精製度を高めることができる。

得られた脱着液を濃縮し、更に必要に応じて噴霧乾燥すれば、濃縮液状または粉末状の、精製された界面活性物質を得ることができる。

脱着処理を終った吸着樹脂は、そのまま吸着処理に再使用することができる。

以上のような本発明の方法で精製された界面活性物質は、後記試験例の結果から明らかなように、起泡力・乳化力等の

精製に用いる巨大網状構造の合成高分子吸着樹脂は、非極性ないし中間極性のもので、その好ましい具体例としては、ダイセイオンH P-10、同H P-20、同H P-30、同H P-40、同H F-50（いずれも三菱化成社製品）、アンバーライトXAD-2、同XAD-4（いずれもローム・アンド・ハース社製品）、ンバッチ、C C-1031（バイエル社製品）等のスチレン・ジビニルベンゼン系共重合体を樹脂母体とするもの、あるいはアンバーライトXAD-7、同XAD-3（いずれもローム・アンド・ハース社製品）など、ポリアクリル酸エステルを樹脂母体とするものなどがある。

処理に必要な吸着樹脂の量は、精製しようとするキラヤ皮抽出物1kg当たり約100以上、通常15~200である。

被処理溶液を吸着樹脂と接触させる方法は任意であるが、カラム方式が、操作性および処理効率の点で好ましい。カラム方式の場合、被処理溶液の通液速度は空間速度で毎時1~3程度とする。

このようにしてサボニン系の界面活性物質を含むキラヤ皮抽出物の溶液を吸着樹脂と接触させると、界面活性物質は樹脂に吸着され、一ぱう大部分の不純物は吸着されずに溶液中に残る。吸着された界面活性物質は親水性有機溶媒またはそ

界面活性において従来法による再結晶精製品よりもはるかにすぐれている。吸湿性も非常に低く、空气中に長時間放置しても塩化することはない。また色調やにおいの点でも充分満足できるものであるが、活性炭やケイノ土等の吸着剤で処理すれば、一そう低着色度で無臭のものを得ることができる。

本発明の精製法は、吸着樹脂の選択的吸着能を利用するのであるから、上述のように従来法では困難な高純度品を1回の処理で得ることができるだけでなく、処理に要する時間が短く、操作も簡単で、有機溶媒の使用量も少なくすむという利点がある。つまり、本発明によれば高品質のキラヤ・サボニン系界面活性物質を安価に提供できるから、これにより、飲食品、化粧品、インク、感光材料、洗淨剤等、多くの分野において、従来以上にキラヤ・サボニンを、その長所を生かして活用することが可能になる。

以下、実施例および試験例を示して本発明を説明する。なお、キラヤ・サボニンは正確な構造が不明で定量法も確立されていないため、精製による純度の向上を直接数値で示すことはできない。したがって、精製物についてはキラヤ・サボニンであることの定性試験と界面活性の試験を行うことにより精製効果を確認した。

実施例 1

細断したキラヤ皮1Kgに水6ℓを加え、3時間加温抽出した。抽出液を濾別後、更に水6ℓを加えて3時間抽出し、合計12ℓの抽出液を得た。この抽出液を、ダイヤイオンH₂P-80を3.5ℓ充填したカラムに空間速度毎時2で供給した。次いで、7ℓの水で洗浄してから、カセイソーダでpHを3.0に調整した水を空間速度毎時2で14ℓ流し、再び水を通して通過液が中性になるまで洗浄した。その後、70%メタノールを15ℓ、空間速度毎時2で流した。流出液を集めてメタノールを留去し、更に乾燥して、淡黄褐色の粉末約90gを得た。この粉末（以下、界面活性物質Aという）の還元糖含有量は9.4%で、ドイツ局方(Deutsches Arzneibuch 6, 1978)記載の方法により定性試験を行なったところ、強くキラヤ・サポニンの存在を示した。

実施例 2

細断したキラヤ皮4Kgに80%エタノール10ℓを加え、3時間還流抽出した。抽出液を濾過して固形のごみ等を除き、更にエタノールを留去した後、水20ℓを加えて希釈し、レバチットOC-1031を15ℓ充填したカラムに空間速度毎時2で供給した。次いで、45ℓの水で洗浄してから、6

0%エタノールを流して、空間速度毎時1で流した。流出液を集めてエタノールを留去し、更に乾燥して、淡黄褐色の粉末約400gを得た。この粉末（以下、界面活性物質Bという）の還元糖は9.6%で、実施例1の場合と同様の定性試験を行なったところ、強くキラヤ・サポニンの存在を示した。

試験例

実施例で得られた界面活性物質および下記の対照品について、界面活性の試験を行なった。

対照品QS：実施例1と同様にして得られたキラヤ皮の温水抽出液を乾燥し、得られた抽出物をエタノール

で3回再結晶精製したもの。還元糖含有量17.3%。

対照品SE：ショ糖脂肪酸エステル(HLB値15)

対照品YF：ユッカホーム(市販の天然起泡剤)

起泡力試験

試料の0.1%水溶液20mlを100mlのメスシリンダーに取り、50回、強く振とうし、生じた泡の量の経時的变化を調べた。その結果を表1に示す。

表 1 泡の量(ml)の経時的变化

試 料	振とう直後	1時間後	2,4時間後
界面活性物質A	8.2	7.2	7.2
界面活性物質B	8.0	6.9	6.9
対照品QS	5.2	4.1	3.2
対照品YF	4.5	3.7	3.4
対照品SE	0	5	3

乳化力試験A

大豆油20g、水80gおよび試料0.13~0.5gをホモジナイザーで混合して油を乳化させ、乳化状態の経時的变化を観察した。その結果を表2に示す。

乳化力試験B

大豆油60g、水40gおよび試料0.13gまたは0.25gをホモジナイザーで混合して油を乳化させ、乳化状態の経時的变化を観察した。その結果を表3に示す。

表 2 乳化状態の経時的变化

試 料	乳化直後	1時間後
界面活性物質A 0.13g	均一乳化	不均一乳化
同 上 0.25g	均一乳化	均一乳化
同 上 0.50g	均一乳化	均一乳化
対照品QS 0.13g	均一乳化	不均一乳化
同 上 0.25g	均一乳化	不均一乳化
同 上 0.50g	均一乳化	均一乳化
対照品SE 0.13g	乳化せず	分離
同 上 0.25g	均一乳化	分離
同 上 0.50g	均一乳化	不均一乳化

表 3

試 料	乳化直後	1時間後
界面活性物質A 0.13g	均一乳化	均一乳化
同 上 0.25g	均一乳化	均一乳化
対照品QS 0.13g	均一乳化	不均一乳化
同 上 0.25g	均一乳化	均一乳化
対照品SE 0.13g	均一乳化	不均一乳化
同 上 0.25g	均一乳化	均一乳化

水溶液の表面張力

0.1%水溶液の20℃における表面張力は表4のとおりであった。

表 4

試 料	表面張力 [dyne/cm]
界面活性物質 A	37.4
界面活性物質 B	37.5
対照品 Q S	38.4
対照品 S E	37.9
無添加 (純水)	72.8

吸湿性試験

試料1gを秤取し、10.5℃で1時間乾燥後、相対湿度75%、温度40℃の空气中に放置して含水率の経時的変化を調べた。その結果を表5に示す。

表 5 含水率の経時的変化

試 料	1時間後	2時間後
界面活性物質 A	9.8	11.3
対照品 Q S	14.6	16.3

代 理 人 弁 理 士 板 井 一 龍